

Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis

zu FuE Vorhaben

Reg.-Nr.:	MF110054
FuE-Einrichtung:	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung
Titel:	Screening organischer Metallkomplexe als Flammenschutzmittel in Polyamid
Projektlaufzeit:	01.10.2011 – 30.09.2013

Rudolstadt, den 31.03.2014Name und Telefonnummer des Projektleiters: **Frances Stöckner, +49 (0) 3672-379 232**

Firmenstempel



Unterschrift des Projektleiters

Thüringisches Institut für
Textil- und Kunststoff-
Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97
07407 Rudolstadt-Schwarza

rechtsverbindliche Unterschrift

Kurzbeschreibung zum FuE-Vorhaben**Reg.-Nr.:** MF110054**Kurztitel:** Screening organischer Metallkomplexe als Flammenschutzmittel in Polyamid**Laufzeit:** 01.10.2011 – 30.09.2013**Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers**

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97, 07407 Rudolstadt, Deutschland

Kurzfassung (Zielstellung, technische und wirtschaftliche Ergebnisse)

Ziel des Projektes war es, auf Basis für den Menschen unbedenklicher, physiologischer Ausgangsstoffe neue Flammenschutzmittel für die thermische Verarbeitung in PA6 zu generieren. Als neuartige Verbindungsklasse wurden organische Metallkomplexe, welche durch ihre Kombination Metall und Ligand parallel oder synergistisch in den Brandvorgang eingreifen können, synthetisiert und auf ihre brandhemmende Wirkung untersucht. Über einen ökologisch und ökonomisch attraktiven Syntheseweg wurden Komplexe aus einer Purinbase und einem organischen Zinksalz, vorzugsweise Zinktartrat hergestellt und miteinander verglichen.

Neue Synthesestrategien zum Aufbau thermisch stabiler, biobasierter Additive können aus den erhaltenen Ergebnissen erarbeitet werden. So sollten vorzugsweise Weinsäurekomplexe oder andere, zur Erhöhung des Aromatenanteils, aromatische Hydroxycarbonsäuren komplexiert werden, da diese ein Netzwerk zur Bildung einer stabilen Ascheschichten ausbilden. Als weiterer Ligand können Stickstoffreiche Verbindungen, welche intumeszierende Eigenschaften besitzen oder Moleküle die abgespalten werden und über einen Gasphasenmechanismus im Brandprozess wirken, eingearbeitet werden. Der größte Vorteil der Verwendung von Metallkomplexen, ist die thermische Stabilisierung vieler natürlich vorkommender Ausgangsstoffe durch ihre Einbindung im Komplex. Deren Freisetzung im Brandprozess kann dabei über die Komplexstabilität gesteuert werden.

Dieses Konzept soll in eigenen folgenden FuE-Projekten sowie an Industriepartner in Form von Auftragsforschung vermarktet werden. Im Fokus stehen zukünftig insbesondere biobasierte Additive zur Ausrüstung von PLA, PHB oder thermoplastischen Polysacchariden, d. h. für den stark wachsenden Markt, Materialien auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

Veröffentlichungen, Patentanmeldungen

Aus den Ergebnissen des Vorhabens sind aktuell keine Schutzrechtsanmeldungen hervorgegangen. Eine Publikation der Ergebnisse in der einschlägigen Fachliteratur ist geplant.

25.04.2014
Datum


Projektleiter
Thüringisches Institut für
Textil- und Kunststoff-
Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97
07407 Rudolstadt-Schwarz

1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Die Einführung neuer Brandschutzstandards und Gesetze beeinflussen den Kunststoffmarkt in allen Bereichen, wie Anwendungen in der Textil-, Beschichtungs-, Holz-, Fahrzeug- und Elektronikindustrie, was eine Verbesserung der Eigenschaften aller bisherigen Flammenschutzmittel erfordert. Dabei sind vor allem umweltfreundliche Flammschutztypen gefragt. Immer strengere Zulassungskriterien und gleichzeitig steigende Anforderungen an Werkstoffe und Materialien erfordern mehr und mehr die Entwicklung weiterer wirkungsvoller Flammschutzadditive.

Ziel dieses Forschungshabens sollte es daher sein, eine neue Verbindungsklasse für Anwendungen auf dem Flammenschutzmarkt zu entwickeln, welche bei relativ geringen Additivmengen gute flammhemmende Eigenschaften erzielen, ohne die Werkstoffeigenschaften negativ zu beeinflussen.

Wenig untersucht, aber interessant, sind Metallkomplexe, welche durch ihre Kombination Ligand - Metall parallel oder synergistisch in den Brandvorgang eingreifen können.

Hierzu soll jeweils ein gezielt ausgewählter organischer Ligand, welcher z. B. als Radikalfänger, durch die Abspaltung inerter Gase oder Unterstützung der Bildung einer passivierenden Schutzschicht wirkt, mit einem Metallion komplexiert werden, welches zusätzlich in den Brandmechanismus eingreift, z. B. durch katalytische Initiierung von Vernetzungsreaktionen zwischen den Polymermolekülen oder der Bildung von Metalloxiden, was beides zur Reduzierung der effektiven Brandlast beiträgt. Diese Effekte in ihrer Gesamtheit können zu einer flammhemmenden Wirkung in Kunststoffen führen.

Die ausgewählten Liganden sollen auf natürlich vorkommenden Verbindungen, wie Purinbasen, Fruchtsäuren oder aromatischen Hydroxycarbonsäuren basieren und verträglich für den Menschen und seine Umwelt sein. Physiologische Unbedenklichkeit sowie geringe Kosten sind ebenfalls Kriterien für das zu verwendende Metall. Dabei soll besonders auf die bereits in Form von anorganischen Flammschutzsystemen bewährten Metalle Magnesium, Zink, Aluminium und Calcium zurückgegriffen werden.

2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

Verfahren, Erzeugnisse, Produkte, technische Lösungen im Vergleich zum Stand der Technik bei Vorhabensabschluss

Die Arbeiten konnten wie im Antrag beschrieben durchgeführt werden. Nach Vorversuchen zur Synthese und Charakterisierung verschiedener Systeme, wurden geeignete Verbindungen im kleintechnischen Maßstab hergestellt und zu Prüfkörpern für anschließend folgende Brandprüfungen verarbeitet. Deren Resultate wurden verglichen, wobei neben den synthetisierten Metallkomplexen auch deren Ausgangsstoffe bzw. Teilliganden einzeln sowie in nicht komplexierter Form als Mischung untersucht werden konnten. Der Austausch verschiedener Synthesebausteine eines Komplexes ermöglicht eine breite Diskussion zum Brandmechanismus und liefert weitere Strategien für eine aussichtsreiche Fortführung der Arbeiten.

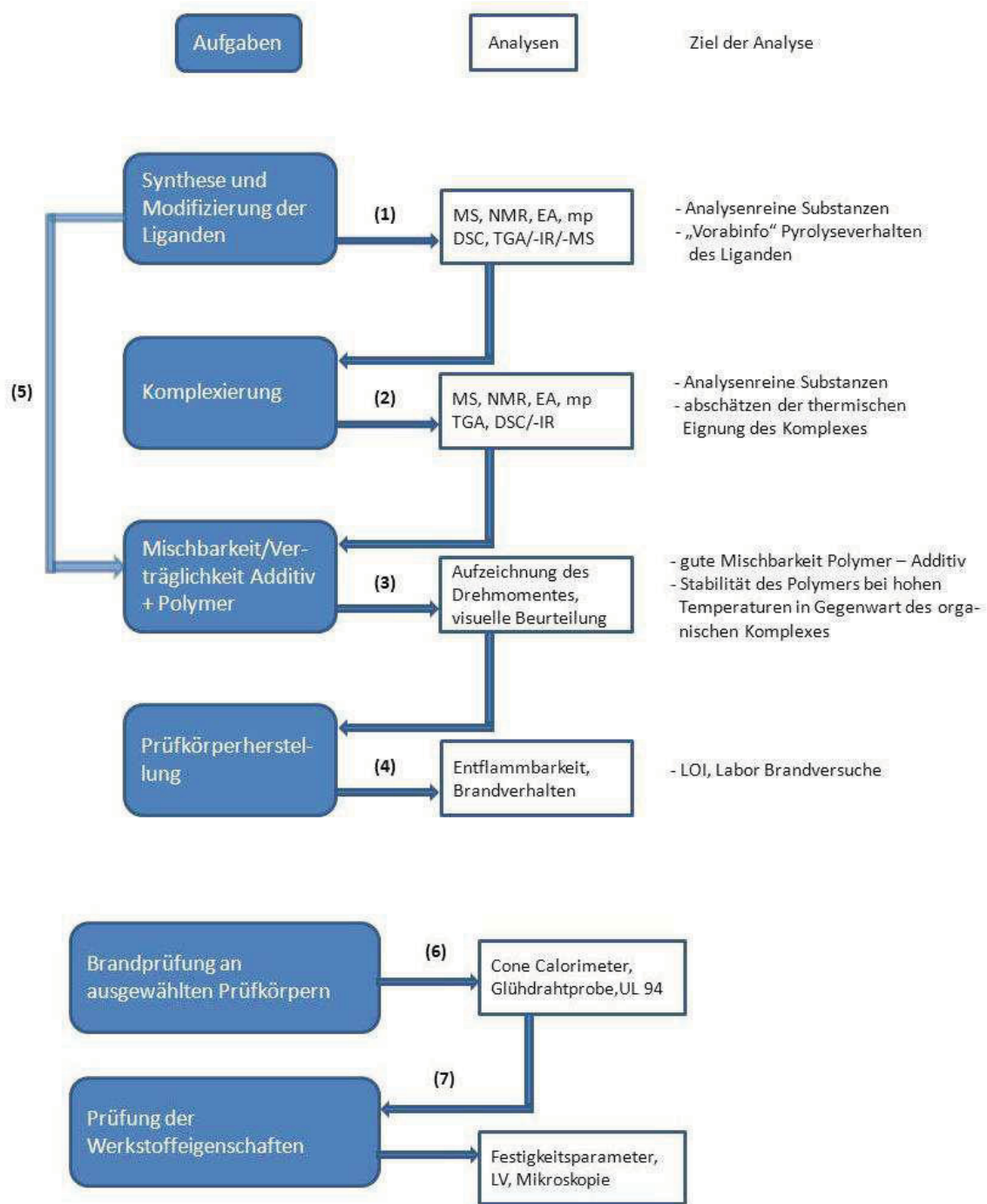


Abb. 1: Geplantes Arbeitsschema der durchgeführten Arbeiten laut Antrag

(A) Vorversuche

Als Ausgangsstoffe zur Synthese der Metallkomplexe wurden primär für den Menschen unbedenkliche, physiologische Substanzen ausgewählt, welche in großen Mengen kostengünstig erhalten werden können. Dazu zählen insbesondere aliphatische, aromatische sowie heterocyclische Hydroxy- aber auch Aminocarbonsäuren, welche über ihre Multifunktionalität zu Chelatliganden umgesetzt und komplexiert werden können sowie über noch freie hydrophile/protische Gruppen gut mit PA6 wechselwirken, d. h. die Affinität in der Polymermatrix

verbessern sollten. Ein für die Folgeversuche wichtiges Kriterium der hergestellten Verbindungen ist deren Stabilität bei den für Polyamid typischen Verarbeitungstemperaturen.

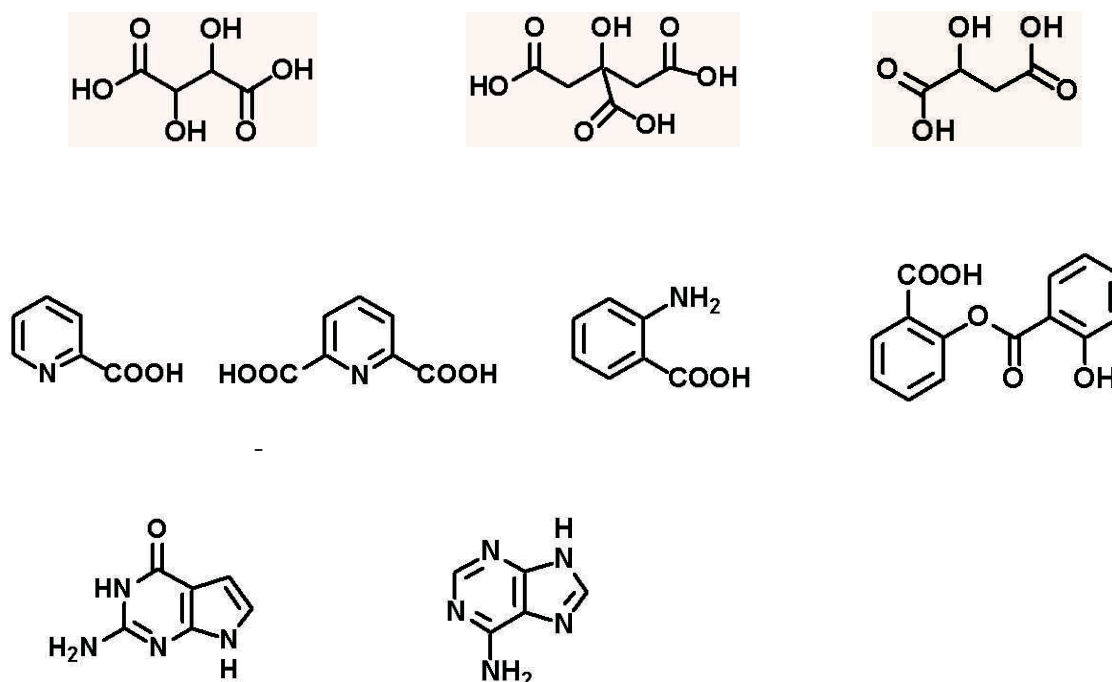


Abb. 2: Eingesetzte Ausgangsstoffe zum Aufbau der Komplexliganden

Ein primär verfolgtes Grundprinzip zum Aufbau eines Chelatliganden aus den in Abbildung 2 aufgeführten Verbindungen, ist die Veresterung einer aliphatischen Hydroxycarbonsäure (Fruchtsäuren) - vorrangig Weinsäure, alternative Äpfel- oder Zitronensäure - mit einer aromatischen Hydroxy- bzw. Aminocarbonsäure oder einem. Angestrebte Zielverbindungen auf Basis der Weinsäure sind in Abb. 3 formuliert:

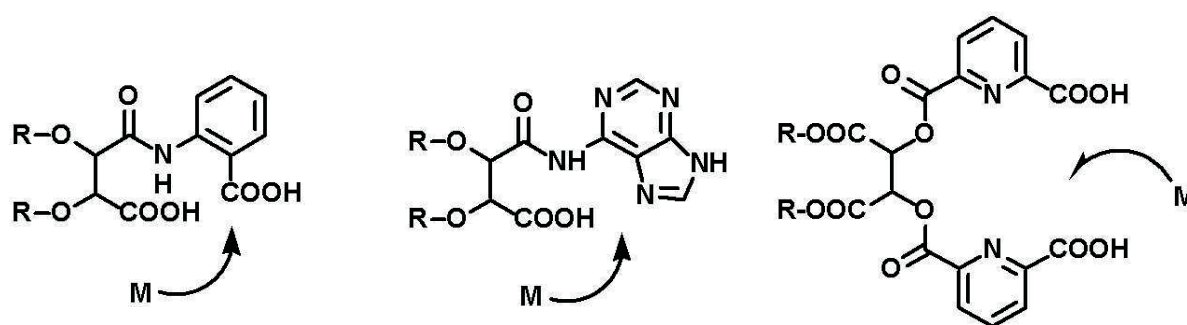


Abb. 3: Synthesemodelle geplanter Chelatliganden basierend auf Weinsäure

Die eingesetzten Fruchtsäuren müssen je nach geplantem Reaktionsweg an den Hydroxy- bzw. Carboxylgruppen geschützt werden. Für eine Veresterung der Hydroxygruppen, wurden die Carboxylgruppen mit Benzylalkohol, durch Kochen am Wasserabscheider in Toluol in Gegenwart katalytischer Mengen Toluolsulfonsäure geschützt.

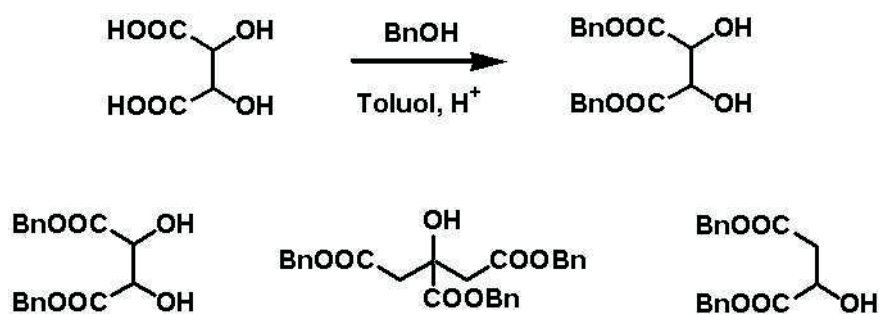


Abb. 4: Schutz der Carboxylgruppen mit Benzylalkohol

Die anschließende Veresterung der Hydroxygruppen erfolgte über die Steglichreaktion mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Gegenwart von Dimethylaminopyridin (DMAP).

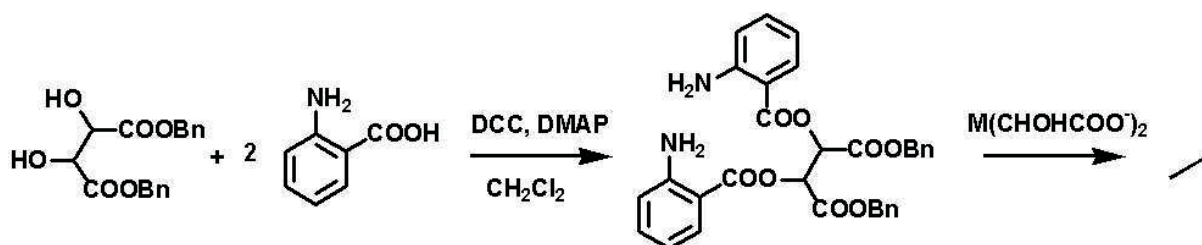


Abb. 5: Veresterung von Anthranilsäure mit einem Weinsäurederivat nach Steglich

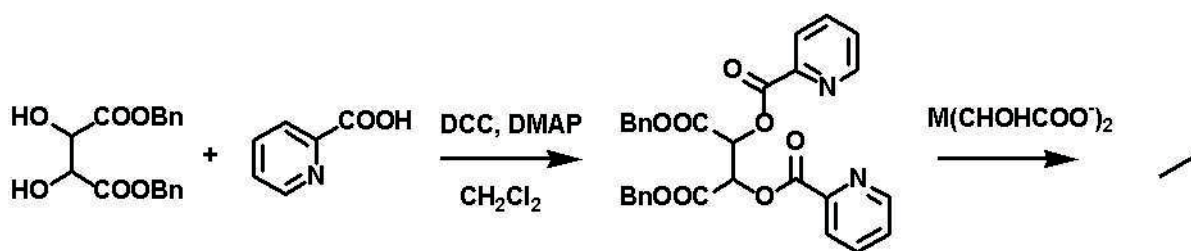


Abb. 6: Veresterung von α -Nicotinsäure mit einem Weinsäurederivat nach Steglich

Die erhaltenen Produkte sollten anschließend mit einem Metallsalz - als Chloride, Acetate oder vorzugsweise Tartrate (Zn, Ca) zu einem Komplex umgesetzt werden, was jedoch in keinem der durchgeführten Experimente gelang.

Weitere geeignete Weinsäurederivate für eine Ligandensynthese sind Weinsäureanhydride, welche als Diacetyl- sowie Dibenzoylweinsäureanhydrid erhältlich sind und durch einfache Additionsreaktion mit Hydroxy- bzw. Aminogruppen der gewünschten Verbindung verknüpft werden können.

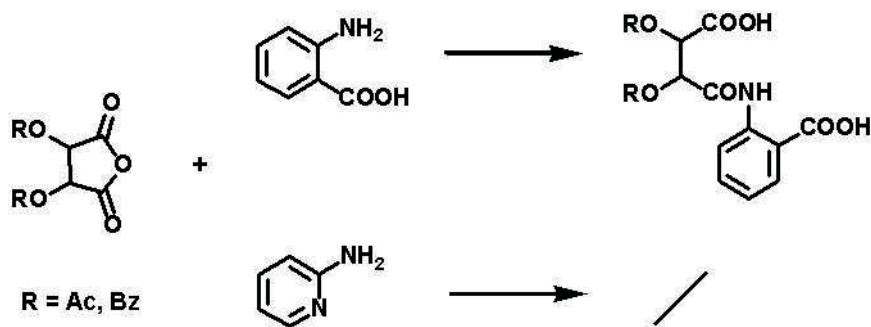


Abb. 7: Addition von Anthranilsäure bzw. α -Aminopyridin an Weinsäureanhydrid

Die Addition der Pyridinderivate Aminopyridin, Pyridinmono- sowie Pyridindicarbonsäure konnte nicht bzw. nur in geringen Ausbeuten umgesetzt werden.

Weitaus erfolgreicher verlief die Umsetzung von Anthranilsäure mit Diacetyl- bzw. Dibenzoylweinsäureanhydrid. Nach anschließender Deprotonierung mit einer schwachen Base konnten im zweiten Schritt mit AlCl_3 sowie ZnCl_2 die Komplexe DAWBSZn sowie DAWABAl in guten Ausbeuten isoliert werden.

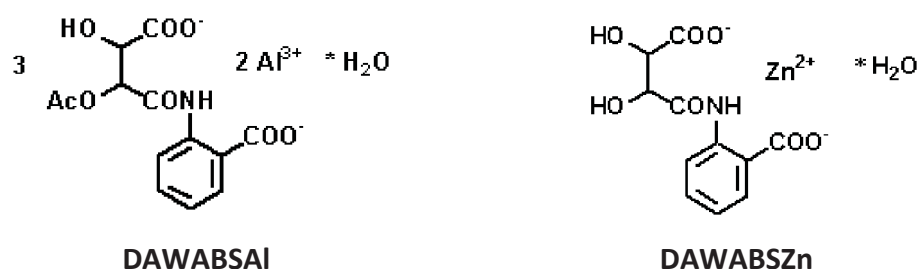


Abb. 8: Synthetisierte Metallkomplexe auf Basis von Weinsäure und Athranilsäure

Die strukturanalytische Charakterisierung beider Produkte mittels NMR, EA sowie TGA ergaben, dass Acetyl- sowie Benzoylgruppen bereits im zweiten Schritt der Deprotonierung abgespalten werden. Im Falle der Acetylgruppen ist dies von Vorteil, da diese bei der Verarbeitung im Polymer in Schmelze abgespalten und zu Abbaureaktionen am Polymer führen. Nachteilig für die Verarbeitung in PA6 ist die Koordination des Lösungsmittels Wasser an den Komplexen, welches trotz Trockenversuche über mehrere Stunden bei 200 °C im Vakuum nicht entfernt werden konnte.

Dennoch sollten für erste Versuche deren Verarbeitung und Untersuchung in PA6 erfolgen. Nach der Compoundierung in einem Doppelschneckenextruder HAAKE Rheomex PTW 16/25, wurden in einem Spritzgußautomat Haake MiniJet II Prüfkörper (72 x 12 x 2) mm hergestellt und im Handversuch auf ihre Entflammbarkeit untersucht. Zusätzlich verarbeitet und geprüft wurden weitere Additive wie Harnsäure und Tanninsäure.

Die Flammprüfung im Laborversuch erfolgte nach folgender Vorschrift: Der Prüfkörper wird fünf Sekunden in die Spitze des inneren Flammkegels einer Butan-Propan-Gasgemischflamme gehalten und anschließend eine weitere undefinierte Zeit beflammt um das Abbrennverhalten zu beurteilen.

PA6 + Additiv (15%)	5 sec Flamme	weiteres Beflammen
-	brennt nicht	brennt, tropft mit brennender Flamme ab
Melamin- cyanurat	brennt nicht	brennt nicht, tropft ab, Intumeszenz
Harnsäure	brennt nicht	tropft mit brennender Flamme ab
Tanninsäure	brennt	tropft mit brennender Flamme ab
DAWABSZn	brennt	brennt, tropft
DAWABSAI	brennt	brennt, rußt, tropft

Tab. 1: Visuelle Auswertung der Flammversuche im Handversuch verschieden additiver PA6-Prüfkörper

Die Resultate zeigen das beide Komplexe keine flammhemmenden Effekte zeigen, sondern im Vergleich zur unadditvierten Probe ein besseres Brandverhalten aufweisen. Die Resultate der Brandversuche mit DAWABSZn, DAWABSAI sowie Tanninsäure werden durch den starken Polyamidabbau bei der Compoundierung beeinflusst.

Positivere Ergebnisse liefert die Zugabe von Harnsäure, welche auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit nicht in das Synthesekonzept aufgenommen wurde.

Weitere Versuche folgten jedoch mit den Purinbasen Adenin und Guanin. Dabei sollten in ersten Ansätzen, analog der beschriebenen Synthesen zur Herstellung eines Chelatliganden, die chemische Verknüpfung der Purinbase mit einer Fruchtsäure erfolgen.

Als einfachen und ökonomisch attraktiven Weg stellte sich letztlich die Herstellung eines Adenin-Weinsäurekomplexes durch Kochen der Ausgangsstoffe in Gegenwart eines Metallsalzes in Wasser dar. Die dabei in hohen Ausbeuten erhaltenen Metallkomplexe sind Wasser unlöslich und besitzen eine hohe thermische Stabilität.

Deren Herstellung, Charakterisierung sowie Verarbeitung in PA6 und anschließende Brandversuche PA6 werden im folgenden Teil B sowie C beschrieben.

(B) Purinbasen-Weinsäure-Zinkkomplexe

Vorschrift Synthese Zinkkomplex aus Purinbase und Fruchtsäure:

1 mol Purinbase (Adenin oder Guanin) werden mit 2 mol NaOH in Wasser gelöst und dazu eine wässrige Lösung aus 1 mol Fruchtsäure (Weinsäure oder Äpfelsäure) mit 1 mol Zink(II)chlorid gegeben, wobei sich sofort ein weißer NS bildet. Die Mischung wird 8 Stunden am Rückfluss gekocht, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser in einer Soxhletapparatur extrahiert und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 98 %.

Vorschrift volumetrische Bestimmung Zinkgehalt:

Für die Bestimmung des Zinkgehalts werden 0,25 bis 0,5 g Probe auf vier Kommastellen genau eingewogen und in 4 ml konzentrierter HNO_3 30 Minuten bei 130°C gekocht. Die klare, gelbe Lösung wird nach dem Abkühlen mit destilliertem Wasser in einen 100 ml Erlenmeyerkolben überführt und mit 12,5 g Urotropin auf einen pH-Wert von 5 bis 6 gepuffert. Titriert wird gegen eine 0,1 M EDTA-Lösung, mit Xylenolorange von Rot nach Gelb.

	AdWSZn	GuWSZn	AdÄSZn
EA (C/H/N) [%]	30,63 / 2,86 / 19,95	29,58 / 2,62 / 19,86	29,63 / 3,3 / 21,61
Zn-Gehalt [%]	18,78	17,8	22,1
DTG, Zersetzung	> 290°C	> 300°C	245°C (- 4,5%)
DSC (bis 300°C)	-	-	117°C

Tab. 2: Analytik der Zinkkomplexe Adeninzinktartrat (AdWSZn), Guaninzinktartrat (GuWSZn) sowie Adeninzinkmalat (AdÄSZn)

Aus den Ergebnissen der TGA und Elementaranalyse können folgende Strukturen formuliert werden:

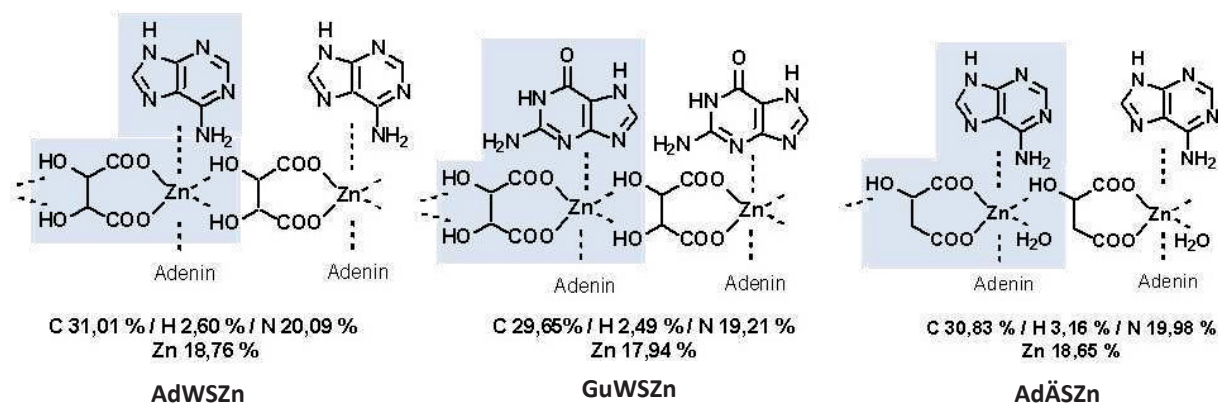


Abb. 9: Mögliche Struktur der synthetisierten Zinkkomplexe, als Strukturen höherer Ordnung

Besitzt Zink eine bevorzugte Koordinationszahl von sechs, ordnen sich Weinsäure und Adenin oktaedrisch um das Zentralatom an und bilden durch die Koordination der Hydroxidgruppen an das Zink des benachbarten Komplexes ein mehrdimensionales Netzwerk. Durch eine fehlende Hydrox-Gruppe der Äpfelsäure koordiniert in AdÄSZn, zusätzlich das Lösungsmittel Wasser und wird somit fest im Komplex eingebunden.

Die Entwicklung des Herstellungsverfahrens in den kleintechnischen Maßstab von drei Kilo erfolgte für die bei der PA6 Verarbeitung thermisch stabilen Komplexe AdWSZn sowie GuWSZn. Diese wurden zu 10 und 20 % in einem PA6-Granulat PA6 D27 der Firma Domo compoundiert und zu Prüfkörpern für Flammtests LOI (ISO-Stab (80 x 10 x 4) mm), UL94 (UL-Stab (127 x 12,7 x 1,6) mm) und Cone-Calorimeter (Platten (100 x 100 x 5) mm) verarbeitet. Neben den Komplexen sollen soweit auf Grund Ihrer thermischen Stabilität möglich, ebenso die Liganden (Adenin, Guanin) sowie eingesetzten Metallsalze verarbeitet und bezüglich deren flammhemmenden Wirkung mit den komplexierten Verbindungen verglichen werden. Als Referenz wird eine unadditivierte PA6 Probe sowie PA6 mit 10 % Melamincyanurat, als Standard mitgeführt.

Die Compoundierung erfolgte in einem Werner-Pfleiderer Doppelschneckenextruder ZSK25 und die Herstellung der Prüfkörper mit einem Arburg Spritzguss Allrounder 320M.

Untersucht wurden Konzentrationen von 10 und 20 % Additivzusatz. Die gesamten Ergebnisse der Flammprüfungen (UL94, LOI Tab. A 4 - 6 und Cone-Calorimeter Tab. A 7 - 9) sowie ermittelten Werkstoffeigenschaften (Festigkeiten Tab. A 10 - 12 und LV/COOH/NH₂ Tab. A 1 - 3) sind im Anhang tabellarisch aufgeführt.

Hier miteinander diskutiert und verglichen sollen Additivierungen von 10 % Adenin und 10 % Guanin mit den bezüglich der eingesetzten Purinbasen stöchiometrisch adäquaten Mengen an Metallkomplexen von 20% AdWSZn sowie 20% GuWSZn.

Der Vergleich der erhaltenen Messergebnisse in Abhängigkeit der Additivkonzentrationen 10 und 20%, zeigt das sich diese nur bedingt mit der Additivmenge ändern - schwankt der LOI-Wert um ± 1 %, sind die Ergebnisse des UL94 Tests nur bezüglich der Brennzeit, jedoch unwesentlich verändert. Am stärksten wird von der Additivmenge die Wärmefreisetzungsrate im Cone-Calorimeter beeinflusst.

Für weitere Untersuchungen wurde zur Erhöhung des Aromatenanteils die aliphatische Weinsäure durch die aromatische Phthalsäure ersetzt und ein Adenin-Phthalsäure-Zink-Komplex (AdPSZn) hergestellt. Über diese Verbindung gelang es außerdem die spezifische Wirkungsweise eines Komplexes (AdPSZn) gegenüber den nicht komplexierten Ausgangsstoffen als Mischung (Adenin und Zinkphthalat) sowie den reinen Edukten Adenin und Zinkphthalat zu untersuchen. Ein solches Experiment mit AdWSZn war auf Grund der Komplexbildung des Zinktartrats mit Wasser, welche eine hydrolytische Spaltung des PA6 bei dessen Verarbeitung zur Folge hat, nicht möglich.

Thermogravimetrische Untersuchungen

In den durchgeführten TGA-Messungen wurden die Proben in einem Alutiegel mit 10 °C/min von Raumtemperatur auf 900 °C im Stickstoffstrom hochgeheizt.

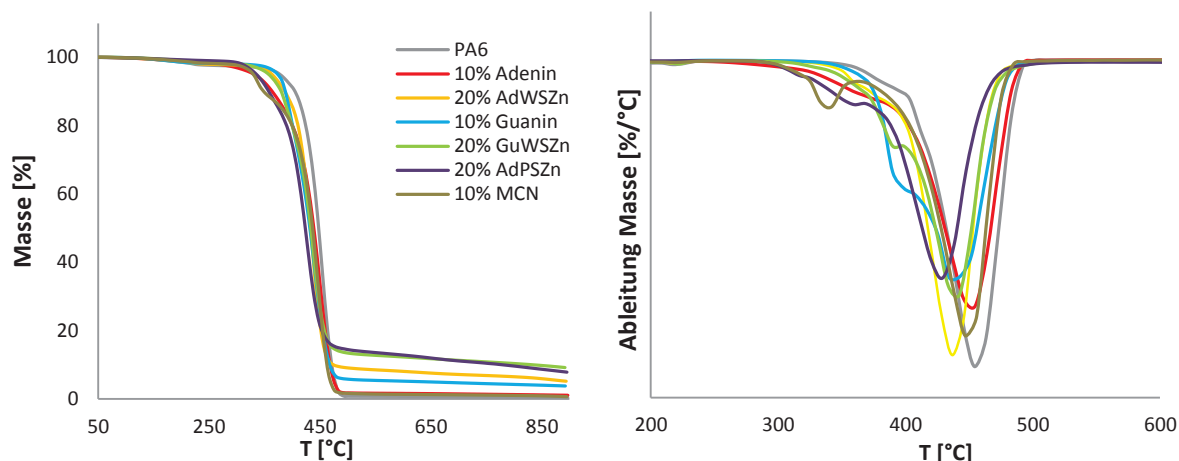


Abb. 10: TG und DTG verschiedener Proben, gemessen im Stickstoffstrom

Ein Masseverlust tritt bei den mit Adenin sowie AdPSZn additvierten Proben am schnellsten ein. Sie besitzen mit 255 bzw. 235 °C die niedrigste Zersetzungstemperatur.

Die IR gekoppelte TGA zeigt das insbesondere Guanin und GuWSZn noch vor der Entstehung von Caprolactam im Vergleich zu den anderen additvierten Proben relativ große Mengen Ammoniak abspalten.

Der größte Ascherückstand liegt mit 5 bis 9 wt% bei den Metallkomplexen erwartungsgemäß am höchsten. 3,8 wt% Rückstand der *Probe PA6 + 10 % Guanin* sind wahrscheinlich auf Fehler im Messprozess zurückzuführen. Eine vollständige Verbrennung wurde in weiteren Untersuchungen zur Rückstandsanalyse sowie in Cone-Calorimeter Messungen gefunden.

	PA6	+ 10% MCN	+ 10% Adenin	+ 20% AdWSZn	+ 10% Guanin	+ 20% GuWSZn	+ 20% AdPSZn
Zersetzg. Start ΔT	290 °C	265 °C 360 °C	255 °C	290 °C	270	270 °C	235 °C
Rückstand [wt%]	0,4	0,7	1,1	5,2	3,8	9,2	7,8

Tab. 3: Auswertung TGA, Beginn PA6-Abbau und Masserückstand (T_{\max} 900°C, 10°C/min)

Flammprüfungen UL94, LOI

Die Bestimmung des UL94-Wertes erfolgte vertikal in einem Brennkasten nach UL94 der Firma ATLAS. Die Prüfkörper gemäß ISO 294 (127 x 12,7 x 1,5) mm wurden 48 Stunden bei 23 °C und 50 % rel. Luftfeuchte konditioniert und weitere sieben Tage bei 70 °C gelagert.

Der LOI wurde vertikal in einem Gerät L.O.I. Instrument der Firma ATLAS an einem ISO-Normstab nach ISO 294 mit den Maßen (80 x 10 x 4)mm, unter Konditionierung 96 Stunden bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte ermittelt. Die Dauer der Beflammung betrug 30 s, bei einer Durchflussrate von 4,0 cm/s.

	PA6	PA6+10% MCN	PA6+10% Adenin	PA6+20% AdWSZn	PA6+10% Guanin	PA6+20% GuWSZn
LOI	24 %	34 %	30 %	23 %	24 %	23 %
UL 94	V2	V0	V2	n.b. ^a	V2	n.b. ^a
Weiter- brennzeit[s]	4 3 13 11 24	1 1 1 2 2	3 3 3 2 4	10 38 35 11	5 6 4 4 5	14 10 39
Tropfen brennen	ja	nein	ja	ja	ja	ja

^a Weiterbrennzeit oder Brennzeit der Probe nach 7 d Lagerung > 30 sec

Tab. 4: Sauerstoffindex LOI und UL 94; Proben 48 h bei 23°C und 50% Luftfeuchte konditioniert

Der Sauerstoffindex (Limited Oxygen Index LOI) bestimmt die Entflammbarkeit, wobei die minimale Sauerstoffkonzentration ermittelt wird, die ein Stoff benötigt um selbstständig zu brennen. Einen relativ hohen LOI von 30 % erreicht man durch die Additivierung mit Adenin. Der Zusatz von Guanin weist laut LOI und UL94-Test keinen Einfluss auf das Brandverhalten auf. Betrachtet man die Strukturen beider Verbindungen, besitzt Guanin eine höhere Oxidationsstufe als Adenin, was auf eine höhere Bereitschaft seitens des Adenins zur Sauerstoffaufnahme hindeutet, auch wenn bekannt ist das Guanin im Vergleich zum Adenin nass- sowie biochemisch leichter oxidierbar ist. Wahrscheinlich spielt die niedrige Sublimationstemperatur des Adenins bei 220 °C eine entscheidende Rolle, d.h. das dessen Austritt einen direkten Eingriff in das Brandgeschehen, durch Reaktionen mit Sauerstoff zur Folge hat. Hinweise dazu finden sich in den Ergebnissen der TGA, da hier relativ früh ein Masseverlust ab 250 °C auftritt. Ähnlich verhält sich die Probe AdPSZn, welche im Abschnitt C) genauer untersucht wird. Mit einem in der TGA detektierten Masseabbau ab 235 °C besitzt es ebenso einen erhöhten LOI von 28 %. Dabei liegt die Vermutung nah, dass AdPSZn thermisch weniger stabil ist und während des Brandgeschehens Adenin freisetzt.

Daraus resultiert, dass der in PA6 eingearbeitete AdWSZn-Komplex eine höhere Komplexbildungskonstante als AdPSZn besitzt, da er mit 23 % den LOI nicht verbessert.

Die Vorschrift des UL94-Test dient einer Klassifizierung zur Brennbarkeit der Materialien. Die mit offener Flamme über einem Wattebausch entzündeten Prüfkörpern werden je nach Brennbarkeit und Tropfverhalten wie folgt eingeordnet:	V0	V1	V2
Brennzeit je Probe nach einer Beflammung [s]	10	30	30
Gesamtzeit zwei Beflammungen von 5 Prüfkörpern [s]	50	250	250
Proben tropfen und entzünden Cellulose [s]	nein	nein	ja
Nachglühzeit [s]	30	60	60

Adenin und Guanin erreichen trotz relativ kurzer Brennzeiten nur die Brandklasse V2, da die Proben noch brennend Abtropfen. Mit AdWSZn sowie GuWSZn verschlechtert sich die Brenndauer der Proben auf das Niveau der unadditvierten Probe.

Cone-Calorimeter-Messungen

Die Cone-Calorimeter-Messungen wurden gemäß der Norm ISO 5660 an einem Gerät der Firma Fire Testing Technology in horizontaler Prüfanordnung als Doppelbestimmung durchgeführt. Die Platten (100 x 100 x 5) mm werden 24 Stunden bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte konditioniert und als Doppelbestimmung mit einem Wärmestrom von 30 kW/m² entzündet.

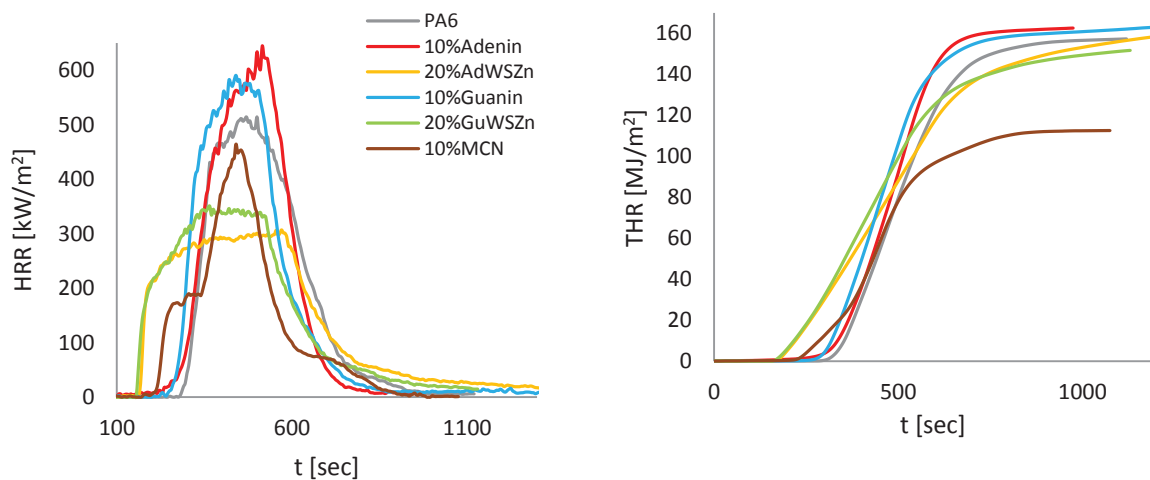


Abb. 11: Wärmefreisetzungsrate (HRR) und gesamte Wärmefreisetzungsrate (THR)

Die im Cone-Calorimeter bestimmte Wärmefreisetzungsrate (Heat Release Rate, HRR), Maximale Wärmefreisetzungsrate (Peak of Heat Release Rate, pHRR) und die gesamte Wärmefreisetzung (Total Heat Release, THR → THR integrierte HRR zur Zeit) (Siehe auch Tab. A 7 - A9) wird über den Verbrauch der Sauerstoffkonzentration im Abgasstrom im Vergleich zu der Konzentration der Umgebungsluft ermittelt.

Ähnlich der unadditivierten Referenz verläuft die HRR der Proben mit Adenin- und Guanin-Zusatz als eine relativ spitz zulaufende Kurve, welche auf eine schnelle Zersetzung in einem Schritt hinweist. Um 40 bis 50 % reduziert sich die Wärmefreisetzungsrate durch den Zusatz der AdWSZn- sowie GuWSZn-Komplexe. Der Kurvenverlauf beschreibt einen steilen Anstieg auf ein Plateau, welches nach einer längeren Brennzeit plötzlich wegbricht. Die Proben brennen langsamer und nach schnellerer Entzündungszeit länger.

In der Literatur wird eine ähnliche Wirkung von *Fontaine und Bourbigot* für Kupfer-Salen-Komplexe in TPU beschrieben.¹ Diese wurden in ortho- bzw. para-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe hydroxyliert und untersucht. Die hydroxylierten Kupfer-Salenkomplexe erreichen in TPU eine Verringerung der HRR um 44 %, hingegen sind die Effekte der nicht hydroxylierten Salene mit einer Reduzierung der HRR um 18 % wesentlich geringer. Eine mechanistische Klärung bleibt hier jedoch aus. Erklärt wird lediglich der Sachverhalt das para-ständig hydroxylierte Salenkomplexe im Vergleich zu den anderen Verbindungen die Entzündungszeit verzögern - die hier mögliche Ausbildung einer stabilen chinoiden Struktur könnte entstehende Radikale in der Festphase abfangen/stabilisieren.

¹ G. Fontaine, T. Turf, S. Bourbigot Fire and Polymers V 2009, 20, 329 – 340.

Für die vernetzten Weinsäurezink-Komplexe ist denkbar das die Bildung eines im Brandprozess relativ stabilen verkohlten Ascherückstands (char) die Polymeroberfläche schützt. Im Vergleich zu anderen Ergebnissen der durchgeführten Brandprüfungen besteht bei der Messung zur Wärmefreisetzung teilweise eine gewisse Abhängigkeit zur eingesetzten Additivkonzentration von 10 bzw. 20 %. (Tab. 5)

	PA6	+ 10% Ade- nin	+ 20% Ade- nin	+ 10% Ad- WSZn	+ 20% Ad- WSZn	+ 10% Gua- nin	+ 20% Gua- nin	+ 10% Gu- WSZn	+ 20% Gu- WSZn	+ 10% MCN
PHRR [kW/m ²]	572	624	726	347	305	612	437	477	352	465
Δ zu PA6 _{pur}	-	+ 9%	+ 27%	- 40%	- 47%	+ 7%	-24% ^a	- 17%	- 39 %	- 19 %
t _{ig} [s]	237	215	251	155	153	230	254	148	157	223

^a Probe bläht sich stark auf, Wert verfälscht

Tab. 5: Maximale Wärmefreisetzung (PHRR) und Entzündungszeiten (t_{ig})

Mit der Einarbeitung der Metallkomplexe verringert sich die Entzündungszeit um etwa 40 % (Tab. 5), was ebenso zu einem schnell eintretenden Masseabbau der PA6-Proben, jedoch mit einem weniger steilen Verlauf, wie auch die MLR zeigt, führt. (Abb. 12)

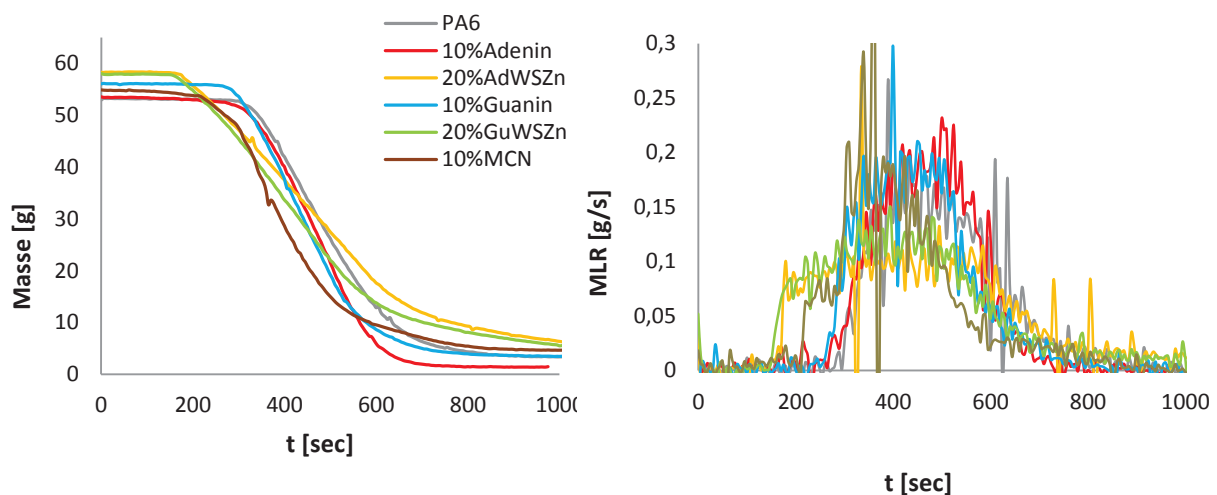


Abb. 12: Masseverlust und Masseverlustrate (MLR)

Eine Verringerung der Masseabbaugeschwindigkeit resultiert ebenso aus der Bildung eines stabilen verkohlten Rückstands durch die Komplexe AdWSZn sowie GuWSZn während der Brandausbreitung.

Die MLR verläuft proportional zur Kurve der HRR, wobei der Quotient zwischen HRR und MLR die Effektive Verbrennungswärme ergibt.² Im Vergleich zur unadditivierten Probe än-

² C. A. Wilkie, A. B. Morgan Fire Retardancy of Polymeric Materials 2010. Kashiwagim Polymer 2004, 45, 881-891.

dert sich dessen Wert (Tab. 6) nicht, d. h. Gasphasenprozesse sind hier auszuschließen und chemische oder physikalische Prozesse finden zur Reduzierung der HRR und MLR in der Festphase statt.

	PA6	PA6+10% Adenin	PA6+20% AdWSZn	PA6+10% Guanin	PA6+20% GuWSZn	PA6+10% MCN
EHC Ø [MJ/kg]	27	27	25	27	25	21

Tab. 6: Effektive Verbrennungswärme (EHC)

Analog den Ergebnissen der TGA-Messung, sind die größten Masserückstände bei den Metallkomplexen zu finden, deren Charakterisierung in weiteren Versuchen folgten. Untersuchungen an den veraschten Proben der Cone-Messungen weisen eine hohe Zahl externer Verunreinigungen (Brandkasten, Folie) auf und wurden nicht weiter verfolgt.

Analytik des Masserückstands mit EDX

Die Proben wurden in einem Glastiegel bis zur Massekonstanz bei 625°C verascht und der weiße Rückstand der mit den Metallkomplexen additvierten Proben mittels EDX sowie IR untersucht.

Es kann angenommen werden das es sich bei dem Rückstand um ausschließlich reines Zinkoxid handelt. Berechnet man die zu erwartenden Massen, stimmen diese mit dem praktisch ausgewogenen Ascherest, mit Abweichungen durch mögliche ungleichmäßige Verteilungen der Additive im Polymer, relativ gut überein:

Verbrennungsrückstand Zinkoxid:

PA6 + 20% AdWSZn: ermittelter Masserückstand 4,6 %; berechnet 4,7 % ZnO

EDX: Zn > O (40 : 31); etwas C und N?

PA6 + 20% GuWSZn: ermittelter Masserückstand 3,92 %; berechnet 4,5 % ZnO

EDX: Zn ≈ O (31 : 38); wenig C?

Die IR-Spektren der Rückstände weisen die charakteristischen Banden von ZnO bei 3400, 2960, 1500, 1100 und 900 cm⁻¹ auf.

Rauchentwicklung

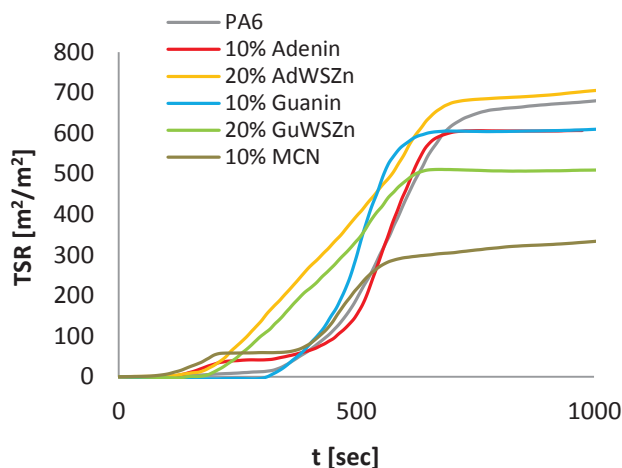


Abb. 13: Absolute Rauchentwicklung (TSR)

Bei der Messung zur Rauchentwicklung wird die Veränderung der Lichtstreuung erfasst, eine Absolutwertbestimmung ist dabei nicht möglich. Die Rauchmenge der Proben liegt in ähnlichen Größenordnungen wie für unadditiviertes PA6, wobei durch den Zusatz der Komplexe ein schnelles, aber gleichmäßig langsames ansteigen, analog dem Masseabbau detektiert wurde.

Werkstoffeigenschaften

Für die Charakterisierung der PA6 Prüfkörper wurden Lösungsviskosität, Zahl der Endgruppen sowie Festigkeitsparameter ermittelt.

Die Lösungsviskosität wurde nach DIN EN ISO 307 in Schwefelsäure bestimmt. Die Titration der Aminoendgruppen erfolgt in einem Gemisch 3:1 Phenol/Methanol mit methanolischer HCl gegen Methylenblau/Dimethylgelb. Die Carboxylendgruppen wurden in Benzylalkohol mit benzylalkoholischer KOH gegen Phenolrot titriert.

	PA6	PA6+10% Adenin	PA6+20% AdWSZn	PA6 + 10% Guanin	PA6 + 20% GuWSZn	PA6 + 10% MCN
VN [cm ³ /g]	145	117	123	129	123	147
NH ₂ [μmol/g]	40	665 ^a	36	36	40	27
COOH [μmol/g]	68	104	85	83	105	350

^a Adenin + HCl → Ad*HCl

Tab. 7: Bestimmung der Lösungsviskosität und Endgruppenzahl an den UL94, 0,8mm Prüfkörpern bzw. Prüfstäben (90 x 20 x 2) mm

Mit der Zugabe der Additive Adenin, Guanin sowie deren Komplexe kommt es zur Abnahme der Lösungsviskosität durch den Abbau von PA6, was die erhöhte Zahl der Carboxylfunktionen bestätigt. Im Vergleich zu Guanin wird Adenin bei der Titration mit HCl mit protoniert und geht dabei in Lösung über.

Die Festigkeitsparameter wurden an einer Zugprüfmaschine der Firma Zwick an den UL94 Prüfstäben (d = 1,5 mm) bestimmt.

	PA6	PA6 + 10% Adenin	PA6 + 20% AdWSZn	PA6 + 10% Guanin	PA6 + 20% GuWSZn	PA6 + 10% MCN
Reißkraft bei Modul [cN/tex]	71,9	73,7	55,2	65,1	66,6	51,2
Dehnung bei Modul [%]	10,1	9,1	17,2	8,4	9,4	26,1
Reißkraft bei Bruch [cN/tex]	46,4	57,4	40,4	64,8	66,0	44,3
Dehnung bei Bruch [%]	102,7	16,0	119,4	8,7	9,9	207,5
E-Modul [MPa]	1227	1354	926	1339	1320	1168

Tab. 8: Festigkeitswerte der UL94 Prüfkörper (d = 1,5 mm)

Der Zusatz der Additive führt, mit Ausnahme von Adenin, zu einem Festigkeitsverlust der PA6-Prüfkörper von 10 bis 25 %. (siehe auch Tab. A10 – A11)

Zusätzlich führt die Zugabe von Adenin, Guanin sowie dem Guaninkomplex zu spröden, brüchigen Werkstoffen, was deren niedrige Dehnung zeigt. Unverändert, mit eine Dehnung gleich dem unadditiverte PA6, zeigen sich die Proben additiviert mit AdWSZn.

Dazu wurden Untersuchungen mit einem Rotationsrheometer RDA II der Firma Rheometrics in einer Platte-Platte Anordnung (Durchmesser 25 mm), Frequenzsweep in dem Frequenzbereich von 0,01 bis 80 Hz, Spaltabstand 1,2 mm bei 265 °C an den Proben PA6 + 10 und 20 % AdWSZn sowie PA6 + 10 und 20 % GuWSZn durchgeführt.

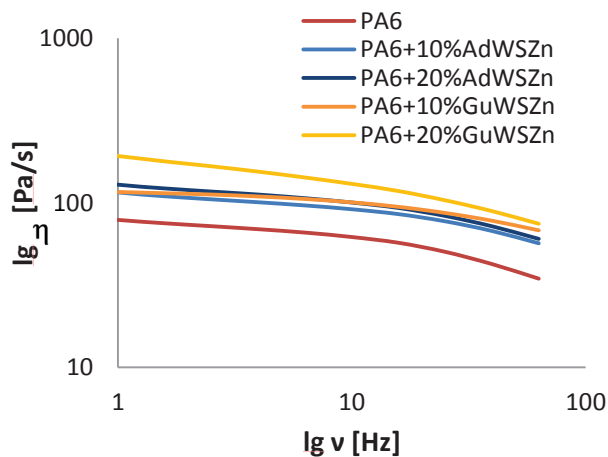


Abb. 14: Ausschnitt Schmelzerheologie Platte-Platte 265°C, (gemessen $\nu = 0,01$ bis 80 Hz)

Die Additivierung mit den Metallkomplexen führt zu einer Erhöhung der Schmelzeviskosität. Wobei der Einfluss der Konzentration von AdWSZn im Vergleich zu GuWSZn wesentlich geringer ist. Von 10 auf 20 % GuWSZn steigt die Viskosität stärker an als bei der Erhöhung von 10 auf 20 % AdWSZn.

Denkbar ist, dass sich AdWSZn leichter mit PA6 mischt und es besser über Wasserstoffbrückenbindungen mit der PA6 Struktur wechselwirkt.

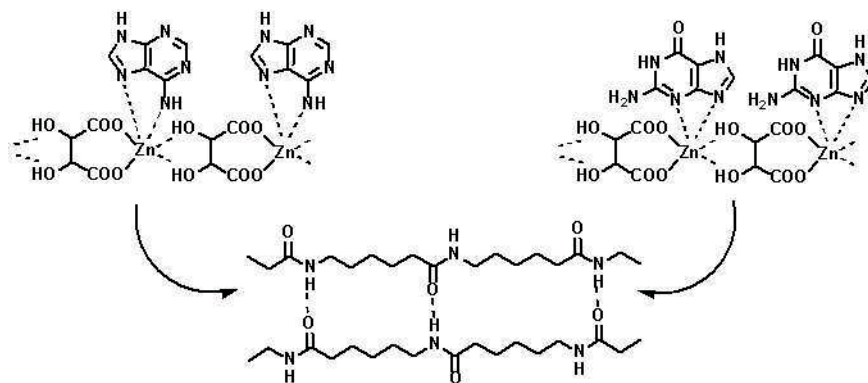


Abb. 15: Strukturen von AdWSZn-, GuWSZn-Komplex und PA6

(C) Vergleich verschiedener Adeninverbindungen – Ligand/Edukt, Komplexe

Interessant zur Einschätzung der Vorteile bzw. spezifischen Wirkungsweise eines Metallkomplexes gegenüber seinen Ausgangsstoffen ist dessen Vergleich mit seinen einzelnen sowie unkomplexiert in Mischung vorliegenden Edukten. Für AdWSZn bspw. sollte neben Adenin, reines Zinktartrat sowie eine zum Komplex stöchiometrische Mischung aus den Einzelkomponenten Adenin und Zinktartrat mit untersucht werden. Da es jedoch nicht gelang Zinktartrat wasserfrei zu isolieren, wurde statt der Weinsäure, Phthalsäure zu einem vergleichbaren Komplex umgesetzt. Zinkphthalat lässt sich durch Zusammengeben von Zinkoxid und Phthalsäure, nach intensivem Trocknen wasserfrei herstellen.

Neben den geplanten Untersuchungen ist darüber hinaus der Vergleich zur Wirkungsweise

eines aliphatischen mit einem aromatischen Zinksalzes im Komplex durch die Erhöhung des Aromatenanteils interessant.

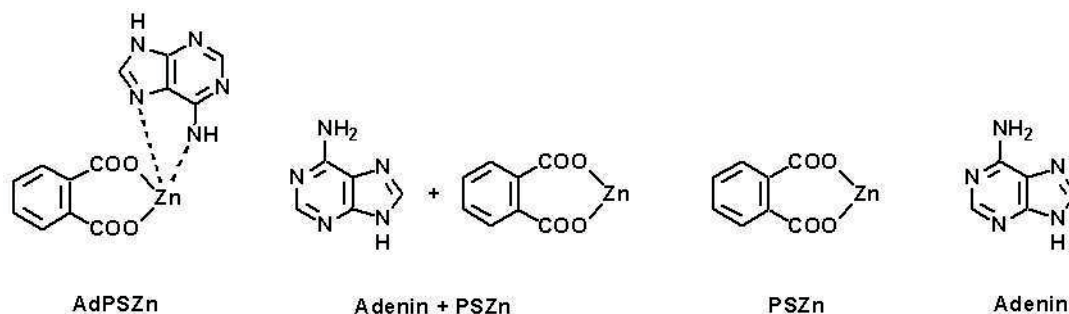


Abb. 16: In Teil (C) auf ihre flammhemmende Wirkung untersuchte Verbindungen

Umsetzung Adenin mit Phthalsäure und Zinkoxid (AdPSZn)

1 mol Adenin werden bei 130°C in Wasser gelöst und 1 mol Phthalsäure sowie 1 mol Zinkoxid zugegeben, wobei sich sofort ein weißer NS bildet. Die Mischung wird 8 Stunden am Rückfluss gekocht, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser in einer Soxhletapparatur extrahiert und 30 Stunden bei 200°C getrocknet. Die Ausbeuten liegen zwischen 96 und 98 %.

Herstellung Zinkphthalat

1 mol Phthalsäure sowie 1 mol Zinkoxid werden in wenig Wasser als Suspension zwei Stunden bei 85 °C gerührt. Diese wird 8 Stunden bei 120 °C und anschließend zur Entfernung des Restwassers weitere 36 Stunden bei 200°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die Analysen wurden wie bei der Herstellung von AdWSZn bzw. GuWSZn beschrieben durchgeführt.

	AdPSZn	PSZn
EA (C/H/N) [%]	41,34 / 2,39 / 19,21	41,09 / 1,69 / 0,05
Zn-Gehalt [%]	19,43	28,6
DTG, Zersetzung	> 260°C	> 350 °C

Tab. 9: Analytik Adenin-zinkphthalat (AdPSZn) und Zinkphthalat (PSZn)

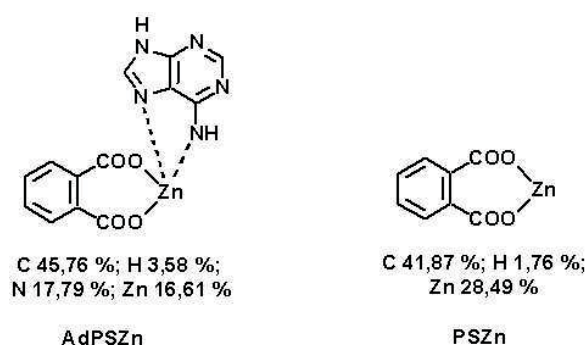


Abb. 17: Struktur Zinkkomplex und -salz

Thermogravimetrische Untersuchungen

Der Masseabbau von PA6 wird durch AdPSZn, ähnlich dem Adenin (Siehe Teil (B) Abb. 10, Tab. 3), am stärksten beeinflusst und reduziert sich von einer Starttemperatur der Zersetzung von $T_z(\text{PA6}) = 290\text{ °C}$ auf $T_z(\text{PA6} + 20\% \text{ AdPSZn}) = 235\text{ °C}$.

Flammprüfungen UL94, LOI

Die Bestimmung des LOI sowie UL94 wurde wie für die Adenin- und Guaninverbindungen (Tab. 4) bereits beschrieben durchgeführt. Die neu untersuchten Verbindungen werden zusätzlich mit den Ergebnissen der Proben *PA6 + 20% AdWSZn* und *PA6 + 10% Adenin* verglichen.

	PA6	PA6+10% Adenin	PA6+20% AdWSZn	PA6+10% AdPSZn	PA6+20% AdPSZn	PA6+10% ZnPS	PA6+20% (Ad+ZnPS)
LOI	24 %	30 %	23 %	27 %	28 %	26 %	25 %
UL 94	V2	V2	n.b.	V2	V2	V2	V2
Nach- brennzeit [s]	4 3 13 11 24	3 3 3 2 4	10 38 35 11	1 1 1 2 2	3 2 2 2 1	2 1 2 2 2	1 1 1 1 3
Tropfen brennen	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja

Tab. 10: Sauerstoffindex LOI und UL 94; Proben 48 h bei 23°C und 50% Luftfeuchte konditioniert

Wird die Weinsäure im AdWSZn-Komplex durch die aromatische Dicarbonsäure Phthalsäure ersetzt erhöht sich der LOI von 23 % auf 28 %, mit wesentlich niedrigeren Brennzeiten von 1 bis 2 Sekunden. Die Proben tropfen mit brennender Flamme und erreichen daher nur V2. ZnPS in Konzentrationen wie im Komplex bringt keine Erhöhung des LOI, die Brennzeiten reduzieren sich wie im Komplex auf maximal zwei Sekunden. (Tab. 9, Tab. A4 bis Tab. A6)

Der Zusatz einer stöchiometrischen Mischung aus Adenin und Zinkphthalat (= 37% Adenin (7,4% in PA6) und 63% (12,6% in PA6) Zinkphthalat) verbessert den LOI-Wert im Vergleich zum Komplex nicht. Der hohe Wert des reinen Adenins von 30 % wird durch die Gegenwart des Zinkphthalats verschlechtert.

Die Erhöhung des LOI durch den Zusatz des AdPSZn-Komplexes, kann mit einer geringeren Komplexstabilität als bspw. AdWSZn erklärt werden. Somit kann, wie im Fall des reinen Adenins diskutiert, Adenin mit einer Sublimationstemperatur von 220 °C austreten und oxidiert werden. Eine im Vergleich zu anderen Proben niedrige Zersetzungstemperatur analog der Probe *PA6 + 10 % Adenin* der TGA-Messung bestätigt diese Annahme.

Cone-Calorimeter-Messungen

Die Cone-Calorimeter-Messungen erfolgten wie in Teil (B) für die Adenin- und Guaninverbindungen (Abb. 12) bereits beschrieben und werden mit den Proben PA6 + 10 % Adenin sowie PA6 + 20 % AdWSZn verglichen.

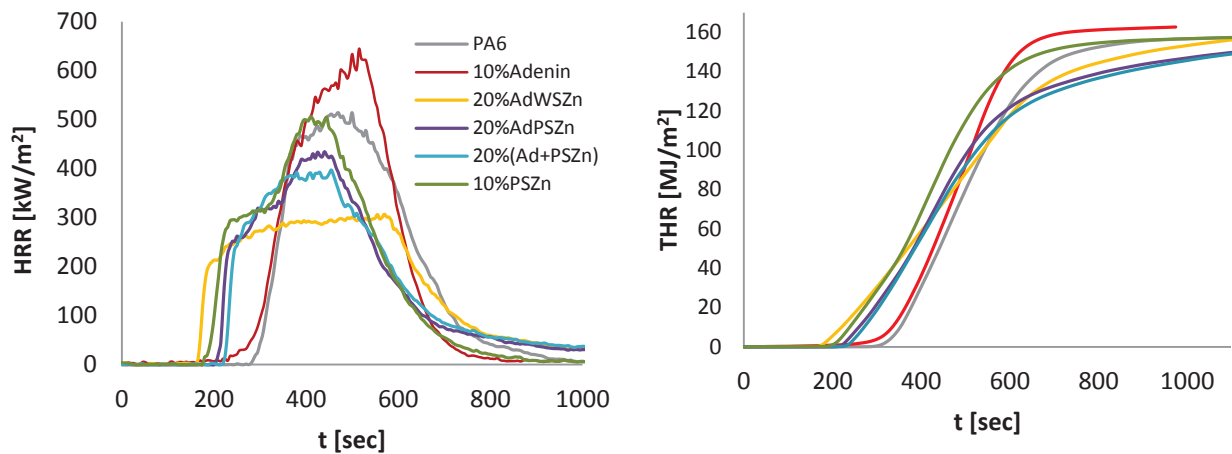


Abb. 18: Wärmefreisetzungsrate (HRR) und gesamte Wärmefreisetzungsrate (THR)

Eine Herabsetzung der Wärmefreisetzungsrate wie für die Adenin- und Guaninweinsäurekomplexe werden mit dem Phthalsäurekomplex nicht erreicht. (Siehe Abb. 17 und PHRR Tab. 10) Verringert sich die PHRR mit AdWSZn um 40 %, liegt der Einfluss von AdPSZn bei 14 % gegenüber der unadditivierten Probe. Ähnlich verhält sich das Gemisch der Einzelkomponenten mit einer Verbesserung der HRR um 23 %. Reines Zinkphthalat hingegen besitzt keinen Effekt auf die Wärmeentwicklung.

Können AdWSZn sowie GuWSZn durch ihre höhere Funktionalität der Weinsäure, über die Hydroxygruppen mehrdimensionale Netzwerke ausbilden (Siehe Abb. 9) und somit im Verbrennungsprozess eine Schutzschicht ausbilden, sind solche Strukturen für AdPSZn in PA6 nicht zu erwarten.

Der Zusatz der Zinkkomplexe und -salze beschleunigt die Zersetzung von PA6, wie verringerte Entzündungszeit sowie das schnelle und frühe Ansteigen der THR zeigen.

	PA6	PA6+10% Adenin	PA6+20% AdWSZn	PA6+20% AdPSZn	PA6+20% (Ad+PSZn)	PA6+10% PSZn
PHRR [kW/m²]	512	624	305	442	396	526
Δ zu PA6 _{pur}	-	+ 22 %	- 40 %	- 14 %	- 23 %	+ 3 %
t _{ig} [s]	305	215	155	198	216	195

Tab. 11: Maximale Wärmefreisetzungsrate (PHRR) und Entzündungszeiten (t_{ig})

Die Erhöhung des Aromatenanteils durch den Ersatz der Weinsäure mit Phthalsäure verbessert die Entzündungszeit im Vergleich zum AdWSZn wesentlich, wie auch das Erreichen von V2 im UL94 Test zeigt.

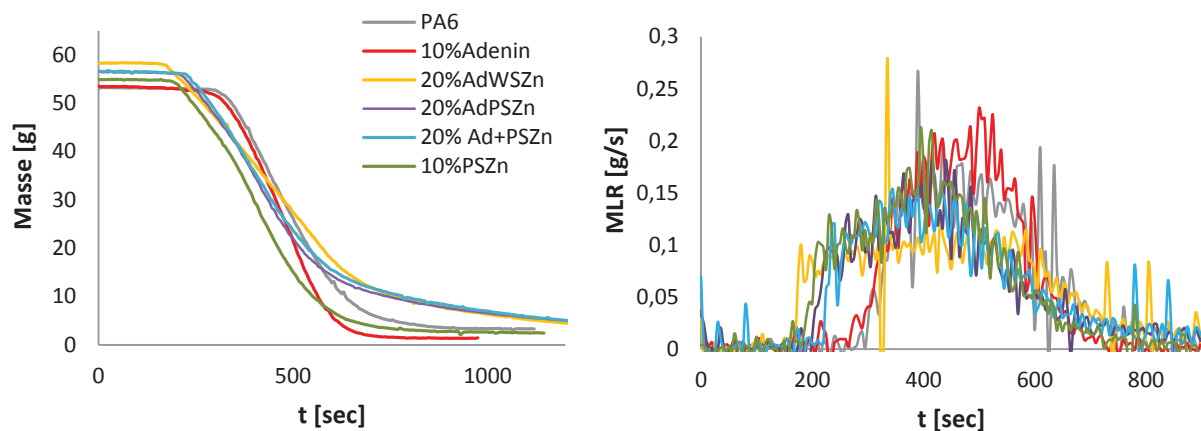


Abb. 19: Masseverlust und Masseverlustrate (MLR)

Aus den Kurven der MLR resultieren mit der Einarbeitung der Metallkomplexe sowie Metallsalze prinzipiell einen schnelleren Masseverlust, als für die Proben *PA6 + 10 % Adenin* sowie *PA6 pur*. Die berechnete Effektive Verbrennungswärme (EHC) ist zwischen allen Proben relativ ähnlich, was einen Gasphasenmechanismus ausschließt.

	PA6	PA6+10% Adenin	PA6+20% AdWSZn	PA6+20% AdPSZn	PA6+20% (Ad+PSZn)	PA6+10% PSZn
EHC Ø [MJ/kg]	27	27	25	26	26	27

Tab. 12: Effektive Verbrennungswärme (EHC)

Analytik des Masserückstands mit EDX

Eine Untersuchung der Masserückstände erfolgte wie in Teil (B) beschrieben zusätzlich durch veraschen der Prüfkörper bei 625 °C. Der Verbrennungsrückstand wurde ausgewogen und mittels EDX sowie IR untersucht. Auch hier ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Rückstand um fast ausschließlich reinem Zinkoxid handelt.

Auswaage und Analyse Zinkoxid:

- PA6 + 20% AdPSZn: ermittelter Masserückstand 4,00 %; berechnet 4,6 % ZnO
EDX: Zn > O (44:30), wenig N
- PA6 + 20% (Ad+PSZn): ermittelter Masserückstand 4,17 %; berechnet 4,46 % ZnO
EDX: Zn = O (35:35); Zn < O (29:40)
- PA6 + 10% PSZn: ermittelter Masserückstand 3,27 %; berechnet 3,55 % ZnO
EDX: Zn >> O (50 : 16); wenig C

Das IR-Spektrum aller Proben weist die charakteristischen Banden von ZnO bei 3400, 2960, 1500, 1100 und 900 cm⁻¹ auf.

Rauchentwicklung

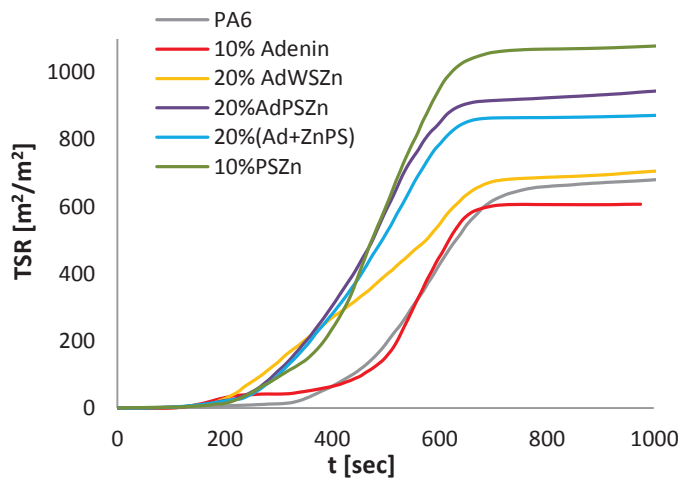


Abb. 20: Absolute Rauchentwicklung (TSR)

Die Rauchentwicklung steigt insbesondere durch den Zusatz von Zinkphthalat stark an. Wo bei dessen Komplexverbindungen und Mischungen prinzipiell über den detektierten Rauchmengen der reinen Purinbasen sowie deren Weinsäurekomplexe liegen.

Werkstoffeigenschaften

Die Lösungsviskosität wurde nach DIN EN ISO 307 in Schwefelsäure bestimmt. Die Titration der Aminoendgruppen erfolgt in einem Gemisch 3:1 Phenol/Methanol mit methanolischer HCl gegen Methylblau/Dimethylgelb. Die Carboxylendgruppen wurden in Benzylalkohol mit benzylalkoholischer KOH gegen Phenolrot titriert.

	PA6	PA6 + 10% Adenin	PA6+ 10% AdPSZn	PA6+ 20% AdPSZn	PA6+20% (Ad+ZnPS)	PA6+ 10% ZnPS
VN [cm ³ /g]	147	117	129	86	95	106
NH ₂ [μmol/g]	40	665 ^a	635 ^a	1422 ^{a,b,c}	1419 ^{a,c}	796 ^c
COOH [μmol/g]	46	104	30	111	650 ^d	651 ^d

^a Adenin + HCl → Ad*HCl

^b Komplex nicht säurestabil

^c ZnPS + HCl + MeOH → PSOMe + ZnCl₂

^d Zinkphthalat nicht basenstabil

Tab. 13: Bestimmung der Lösungsviskosität und Endgruppenzahl an den UL94, 0,8mm Prüfkörpern bzw. Prüfstäben (90 x 20 x 2) mm

Wie bereits beschrieben besitzt AdPSZn eine geringere Komplexstabilität als AdWSZn, was auch durch die Titration der Aminoendgruppen mit HCl bestätigt. Der ermittelte HCl-Verbrauch entspricht der zusätzlichen Protonierung von Adenin sowie der Veresterung von Zinkphthalat, wie auch die Titration der Proben *PA6 + 10 % Adenin* sowie *PA6 + 10 % PSZn*. Diskutiert wurde bereits das die geringe Komplexstabilität einen positiven Einfluss auf die den LOI-Wert besitzt, da dieser mit 28 % nahe dem Wert des reinen Adenins liegt. Ähnliches sollte für die Probe *PA6 + 20 % (Ad+PSZn)* zu erwarten sein - das hier jedoch nur ein LOI von 25 % ermittelt wurde, konnte bisher nicht erklärt werden. Allerdings kommt es durch die Einarbeitung von Ad + PSZn sowie reinem PSZn zu einem starken PA6-Abbau (Siehe VN, Tab. 12), was eine Ursache für den niedrigen LOI sein kann. Die Verwendung eines Komplexes hat somit auch hier den Vorteil, die thermische Stabilität einzelner Verbindungen zu erhöhen und eine thermische Verarbeitung in PA6 zu ermöglichen.

Die Festigkeitsparameter wurden an einer Zugprüfmaschine der Firma Zwick an den UL94 Prüfstäben (d = 1,5 mm) bestimmt.

	PA6	PA6 + 10% Adenin	PA6+10% AdPSZn	PA6+20% AdPSZn	PA6+20% (Ad+ZnPS)	PA6 + 10% ZnPS
Reißkraft bei Modul [cN/tex]	69,5	73,7	62,4	65,8	67,9	61,0
Dehnung bei Modul [%]	8,8	9,1	7,8	8,6	7,8	6,6
Reißkraft bei Bruch [cN/tex]	50,4	57,4	62,1	62,3	63,1	37,0
Dehnung bei Bruch [%]	310	16,0	7,8	10,4	11,0	16,6
E-Modul [MPa]	1238	1354	670	1018	1400	1490

Tab. 14: Festigkeitswerte der UL94 Prüfkörper (d = 1,5 mm)

Aus dem Zusatz der Metallkomplexe in PA6 resultieren spröde Werkstoffe, mit einer relativ geringen Verringerung der Festigkeiten um 3 bis 10 %.

Zusammenfassung der Ergebnisse in (B) und (C)

Aus verschiedenen durchgeführten Vorversuchen zur Synthese eines für die Polyamidverarbeitung in Schmelze thermisch stabilen Metallkomplexes aus verschiedenen in der Natur vorkommenden aromatischen und aliphatischen Hydroxycarbonsäuren sowie Stickstoffheterocyclen wurden drei geeignete Verbindungen ausgewählt. Diese konnten durch einen ökologisch und ökonomisch attraktiven Weg, d. h. einfaches Kochen der Purinbasen Adenin oder Guanin mit Weinsäure bzw. Phthalsäure und einem anorganischen Zinksalz in Wasser in hohen Ausbeuten, als ausgefallener Niederschlag aus der wässrigen Lösung isoliert werden. Deren flammhemmenden Eigenschaften in PA6 wurden mittels LOI, UL94 sowie Cone-Calorimeter untersucht und untereinander sowie mit den Teilliganden Adenin, Guanin sowie Zinkphthalat verglichen.

PA6 + 10 % Adenin besitzt einen relativ hohen LOI-Wert von 30% (Vgl. *PA6 pur* 25%, *PA6 + 10 % MCN* 35%), *PA6 + 20% AdPSZn* folgt mit 28 %, wobei die Werte aller anderen getesteten Proben um ± 1 % nahe der unadditivierten Probe liegen. Vermutlich tritt Adenin mit einer Sublimationstemperatur von 220 °C beim Brandprozess aus, reagiert mit Sauerstoff und senkt somit den LOI-Wert. Da AdPSZn eine niedrige Komplexstabilitätskonstante besitzt (Siehe Ergebnisse TGA, Titration mit HCl), wirkt es ähnlich dem reinen Adenin. Wider Erwarten besitzt die Probe *PA6 + 20 % (Ad + PSZn)* einen niedrigen LOI von 25 %, was auf Degradationsprozesse am PA6 durch nicht freies ZnPS zurückzuführen ist.

Laut den Resultaten der TGA/IR sowie Beobachtungen bei den Untersuchungen im Cone-Calorimeter spalten insbesondere mit Guanin sowie GuWSZn additivierte Proben Ammoniak ab, was zu verstärkter Intumescenz führt.

PA6 + 20 % AdWSZn sowie *PA6 + 20 % GuWSZn* senken die HRR um 39 bis 47 % und reduzieren die Masseabbaugeschwindigkeit. Wahrscheinlich bilden AdWSZn sowie GuWSZn, über koordinative Bindungen der Hydroxidgruppen zum nächsten Zinkatom, mehrdimensional vernetzte Strukturen aus, welche während der Brandausbreitung eine verkohlte, stabile Schutzschicht bilden. Ähnlich komplexe Strukturen lassen sich für AdPSZn durch fehlende zusätzliche funktionelle Gruppen nicht formulieren, zu einer Verbesserung der HRR kommt es somit nicht.

Wesentliche Einflüsse durch einen Gasphasenmechanismus oder radikalische Einflüsse wurden nicht gefunden.

Ob eine Komplexverbindung im Vergleich zu einer Mischung seiner Ausgangsstoffe bessere flammhemmende Eigenschaften besitzt, muss von System zu System separat betrachtet werden. Hier wird dieser Effekt nicht beobachtet. Sie bietet viel mehr die Möglichkeit die Stabilität thermisch instabiler Verbindungen zu verbessern. Mit der festen Einbindung in einen Komplex kann jedoch dessen ursprüngliche flammhemmende Wirkungsweise verloren gehen. In diesem Fall sollte sich der Komplex idealerweise beim Brandprozess zersetzen um somit effektiv wirken können. (Siehe Komplexierung Adenin in AdPSZn)

Stabile, höherdimensionale Netzwerke von Komplexen können durch die Bildung stabiler Ascheschichten aber auch positive Eigenschaften, bezüglich Senkung der Wärmefreisetzung sowie des Masseabbaus besitzen. (Siehe AdWSZn, GuWSZn)

Neue Synthesestrategien zum Aufbau thermisch stabiler, biobasierter Additive, können aus den gefundenen Ergebnissen erarbeitet werden. So sollten vorzugsweise Weinsäurekomplexe oder andere, zur Erhöhung des Aromatenanteils, aromatische Hydroxycarbonsäuren komplexiert werden, da diese ein Netzwerk zur Bildung stabiler Ascheschichten ausbilden. Als weiterer Ligand sollten Stickstoffreiche Verbindungen, welche intumeszierende Eigenschaften besitzen oder Moleküle die abgespalten werden und über einen Gasphasenmechanismus im Brandprozess wirken, eingearbeitet werden. Die ausgewählten biobasierten Edukte, müssen dazu kostengünstig sein.

(D) Zusätzliche Versuche – Wirkungsweise von AdWSZn in PP und PLA sowie Synergistische Wechselwirkungen mit anderen kommerziellen Flammschutzmitteln

In abschließenden Versuchen wurden synergistische Wechselwirkungen von AdWSZn mit kommerziellen Flammschutzmitteln in PA6 sowie in der biobasierten PLA und dem bisher nur über halogenhaltige Flammschutzmittel ausreichend geschützten PP untersucht. Dazu wurden verschiedene Mischungen in einem Extruder Haake Rheomex PTW 16/25 vorcompoundiert und in einem Spritzgußautomat Haake MiniJet II zu Prüfkörpern (90 x 20 x 2) mm verarbeitet

Die Herstellung der Prüfkörper in Maßstäben von wenigen Gramm ist technisch deutlich anfälliger und damit weniger Reproduzierbar als die Verarbeitung im Technikumsmaßstab. So sind neben Unverträglichkeiten bei den Additivmischungen auch prozessbedingte Gründe für nicht spritzbare Prüfkörper (Siehe Tab. 14 bis 16 grau hinterlegt) zu suchen.

PP	AdWSZn	ExAP	PPM Triazin	Beobachtg. Compoundierg.
Rez. 1	-	18,75 %	6,25 %	
Rez. 2	6,25 %	18,75 %	-	leicht aufgeschäumt
Rez. 3	12,5 %	12,5 %	-	leicht aufgeschäumt
Rez. 4	-	-	25 %	rau, Brückenbildung
Rez. 5	-	-	35 %	rau, Brückenbildung

ExAP - Exolit AP 422; PPM-Triazin - Poly-[2,4-(piperazin-1,4-yl)-6-(morpholin-4-yl)-1,3,5-triazin]

Tab. 15: Versuche Compoundierung, Herstellung Spritzgussprüfkörper in PP (Zylindertemperatur 200 °C)

PLA	AdWSZn	ExAP	Talk	Beobachtg. Compoundierg.
Rez. 1	-	20 %	3 %	i.O.
Rez. 2	10 %	10 %	3 %	gelb
Rez. 3	25 %	-	-	rau, Brückenbildg., spröde
Rez. 4	40 %	-	-	rau, Brückenbildg., spröde

ExAP - Exolit AP 422; Talk - Plustalc H30

Tab. 16: Versuche Compoundierung, Herstellung Spritzgussprüfkörper in PLA (Zylindertemperatur 180 °C)

PA6	AdWSZn	ExOP	MCN	Beobachtg. Compoundierg.
Rez. 1	-	-	10 %	i.O.
Rez. 2	10 %	10 %	-	rau
Rez. 3	2 %	-	5 %	i.O.
Rez. 4	2 %	-	10 %	i.O.
Rez. 5	30 %	-	-	Brückenbildung
Rez. 6	7 %	13 %	-	rau, Brückenbildung
Rez. 7	10 %	-	-	i.O.
Rez. 8	20 %	-	-	i.O.

MCN - Melapur MC50; ExOP - Exolit OP 1240

Tab. 17: Versuche Compoundierung, Herstellung Spritzgussprüfkörper in PA6 (Zylindertemperatur 250 °C)

Eine Mischung AdWSZn und Exolit OP kann durch die Bildung von Ammoniak während der thermischen Verarbeitung in PP bei 200 °C nicht verarbeitet werden. Eine leichte Verfärbung aber ohne Abspaltung eines Gases verläuft die Beimischung der Komponenten in PLA. Neben der niedrigeren Verarbeitungstemperatur von PLA bei 180 °C, kann ebenso dessen polarer Charakter durch Wechselwirkungen Additiv-Polymer eine Stabilisierung der Komponenten bewirken und somit Abbauprozesse welche in einer PP-Matrix auftreten, verhindern.

Exolit AP sowie AdWSZn sind wie TGA-Untersuchungen beweisen, in PLA sowie auch PP bis 280 °C stabil. (TGA Siehe Anhang Abb. A1 bis A4)

An den Prüfstäben (90 x 20 x 2) mm wurden der LOI bestimmt sowie UL94-Tests durchgeführt.

Prüfstäbe (90x20x2)mm	LOI	UL94		
		Brennzeit [s]	Abtropfen/ Watte entzündet	
100% PP LE	18 %	29 - 36	j / j	n. b.
75% PP + 18,75% ExAP + 6,25% PPM Triazin	34 %	1	n / n	V0
75% PP + 25% AdWSZn	19 %	6 - 14	j / j	n. b.
65% PP + 35% AdWSZn	20 %	16 - 20	j / j	n. b.

Tab. 18: LOI, UL94 Proben PP Rez. 1, 4, 5

Prüfstäbe (90x20x2)mm	LOI	UL94		
		Brennzeit [s]	Abtropfen/ Watte entzündet	
100% PLA LE	21 %	3 – 4	j / j	V2
77% PLA + 20% ExAP + 3% Talk	34 %	1	j / n	V0
77% PLA + 10% ExAP + 3% Talk + 10% AdWSZn	29 %	1 - 3	(j) / n	V0
75% PLA + 25% AdWSZn	20 %	4 – 23	j / j	n. b.
60% PLA + 40% AdWSZn	22 %	13 - 16	j / j	n. b.

Tab. 19: LOI, UL94 Proben PLA Rez. 1 bis 4

Prüfstäbe (90x20x2)mm	LOI	UL94		
		Brennzeit [s]	Abtropfen/ Watte entzündet	
90% PA6 + 10% MCN	34 %	0	n / n	V0
80% PA6 + 10% AdWSZn + 10% ExOP	28 %	7 - 30	(n) / (n)	n. b.
93% PA6 + 5% MCN + 2% AdWSZn	26 %	6 - 7	j / j	V2
90% PA6 + 10% AdWSZn	22 %	11 - 35	j / j	n. b.
80% PA6 + 20% AdWSZn	23 %	4 - > 35	j / j	n. b.

Tab. 20: LOI, UL94 Proben PA6 Rez. 1 bis 3, 7, 8

In PP wird durch AdWSZn keine Verbesserung der FR-Werte erreicht. Das bereits auf dem Markt bestehende Exolit AP dominiert mit einem hohem LOI und Erreichen von V0.

Ähnliche Resultate erhält man in PLA, da reines AdWSZn weit hinter den Ergebnissen des Exolit AP liegen. Ein verbesserter LOI sowie Bestehen des UL94 Tests mit V0 wird durch eine Mischung ExAP und AdWSZn erhalten. In PA6 ist weiterhin Melamincyanurat mit einem hohem LOI sowie V0 der Favorit.

Für die Flammhemmung positive synergistische Wechselwirkungen von AdWSZn mit anderen Flammschutzadditiven wurden in den durchgeführten Versuchen nicht gefunden. Ebenso bleibt eine verbesserte FR-Wirkung in PLA oder PP aus.

3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Ziel des Projektes war die Entwicklung neuartiger Flammenschutzmittel in Form von Metallkomplexen auf Basis physiologischer und für den Menschen unbedenklicher Ausgangsstoffe. Deren Einarbeitung in einem Thermoplast, speziell PA6, erfordert eine hohe thermische Stabilität bis 260 °C und kann als Feststoff oder im Idealfall im geschmolzenen Zustand erfolgen. Durch ein ökologisch und ökonomisch attraktives Synthesekonzept kristallisierten sich besonders Systeme auf Basis eines mit einer Purinbase komplexierten Zinktartrats heraus, welche in einen größeren Synthesemaßstab übertragen und auf ihre flammhemmende Wirkung hin untersucht wurden.

Wichtige Zusammenhänge zwischen Struktur und Mechanismus konnten durch verschiedene Variationen der eingesetzten Liganden erschlossen werden und dienen als Grundlage, ähnliche Systeme auf Basis kostengünstigerer, biobasierter Ausgangsstoffe mit weiter verbesserten flammhemmenden Eigenschaften zu erschließen.

Ein geeignetes System bilden Tartrate, welche über freie Hydroxidgruppen mit Zink ein höherdimensionales stabiles Netzwerk ausbilden, welches im Brandprozess zu einer stabilen Ascheschicht verkohlt und die Wärmefreisetzung gegenüber der unadditivierten PA6-Probe um nahezu 50 % reduziert. (Siehe HHR → AdWSZn, GuWSZn).

Zinktartrate vermögen, wie auch andere Salze aliphatischer bzw. aromatischer Hydroxycarbonsäuren, Wasser koordinativ fest einzubinden, was deren thermische Verarbeitung in PA6 oder anderen Polymeren auf Grund von Degradationsprozessen ausschließt. Deren Einbindung in einen Komplex bietet die Möglichkeit diese zu stabilisieren und somit für thermische Verarbeitungsprozesse bereit zu stellen. Als Ligand sollten statt kostenintensiven Purinbasen weitere Moleküle untersucht werden - welche im Idealfall, wie am Bsp. des AdPSZn gezeigt, während des Brandprozess zerfallen, intumeszieren oder in der Gasphase in das Brandgeschehen eingreifen.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass der Austausch der aliphatischen Weinsäure im AdWSZn-Komplex mit der aromatischen Phthalsäureeinheit zum AdPSZn eine Reduzierung der Brennzeiten auf ein Niveau zum Erreichen von V0 im UL94 Test führt. Somit sollten in weiterführenden Arbeiten zusätzlich biobasierte Systeme aromatischer Hydroxycarbonsäuren im Fokus stehen.

Zusammenfassend lassen sich vier Vorteile und zu erlangende Ziele durch die Verwendung von Metallkomplexen formulieren: 1. Thermische Stabilität biobasierter Ausgangsstoffe, 2. Gezielte Freisetzung einer flammhemmenden Komponente, vorteilhafterweise in der Gasphase, im Brandprozess, 3. Liganden/Salze von Hydroxycarbonsäuren zur Ausbildung größerer koordinativ gebundener Systeme, 4. hoher Aromatenanteil zur Verringerung der Brandzeiten

Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass die wesentlichen Zielstellungen des Vorhabens erreicht wurden. Die geplanten Arbeiten und eingesetzten Mittel waren angemessen und notwendig. Der Arbeits- und Zeitplan sowie Finanzmittelbudget wurden eingehalten.

4. Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse, aktualisierter Verwertungsplan

- Zielgruppen für die wirtschaftliche Verwertung des FuE-Ergebnisses, Anwendungsbereiche,
- Schilderung der Markt- und Wettbewerbssituation,
- Charakterisierung der Marktgröße, der Marktentwicklung und des angestrebten Marktanteils,
- Marketing- und Vertriebskonzeption für das neue Erzeugnis/Verfahren ggf. Erzeugniskalkulation
- eigene Umsatzerwartung aus der Verwertung der FuE-Ergebnisse nach Art und Umfang für 5 Jahre nach Projektabschluss mit Ausweis der anteiligen FuE-Kosten und Gewinne, ggf. in Drittunternehmen durch die Nutzung des FuE-Ergebnisses entstehende Umsätze (5Jahre),
- Transferkonzeption.

Eine Vermarktung der Ergebnisse des Projektes erfolgt einerseits in eigenen folgenden FuE-Projekten und durch die Realisierung beauftragter Dienstleistungen sowie durch dritte Industriepartner, jeweils basierend auf den aktuellen Ergebnissen. Der im Projekt erreichte Kenntnisstand bildet eine solide Basis für die Weiterentwicklung der Additive und liegt im Interesse von Additivherstellern sowie Compoundeuren.

Immer strengere Zulassungskriterien und gleichzeitig steigende Anforderungen an Werkstoffe und Materialien verlangen mehr und mehr die Erforschung neuer, wirkungsvoller Flammenschutzadditive. Besonders die Miniaturisierung und Präzisionsverarbeitung im Bereich der Elektrotechnik und Elektronik erfordern exzellente Werkstoffeigenschaften bezüglich der Verarbeitbarkeit, Formbeständigkeit und Festigkeit sowie Hitzebeständigkeit und dies in zunehmendem Maße kombiniert mit brandhemmenden Effekten. Dem Verbrauch von 2 Mio. t Flammenschutzmitteln im Jahr 2013 wird ein stetes Wachstum prognostiziert.

Zusätzlich attraktiv sind „grüne“ Additive für biobasierte Polymere. Der wachsende Markt von bspw. PLA, PHB oder thermoplastischen Polysaccharidestern zieht eine starke Nachfrage an ebenso biobasierten Additiven nach sich, welche wie erdölbasierte Additive angewandt, d. h. thermisch in Polymerschmelzen verarbeitet werden können.

Laut einer US-Studie basierten 2008 bereits 2 % der globalen Chemieindustrie auf nachwachsenden Rohstoffen, mit einer Voraussage für 2025 von mind. 22 %.³

2010 wuchs der Verbrauch biobasierter Polymere von 160.000 t im Vorjahr⁴ auf 300.000 t⁵ fast um das Doppelte. Die Wachstumsprognosen liegen bei jährlich 19 %.⁶

Die Vermarktung des derzeitigen Know-hows sollte somit vermehrt im Bereich der biobasierten Polymere ausgebaut werden.

³ www.usda.gov/oce/reports/energy/BiobasedReport2008.pdf

⁴ Frost and Sullivan Global Bio-based Plastic Market M4A1-39, 2009.

⁵ <http://www.plastemart.com/>

⁶ Ceresana Marktstudie Biokunststoffe UC 7005-D, Feb. 2014.

5. Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes im Vergleich zum ursprünglichen Verwertungskonzept

Im beschriebenen Vorhaben sollte ein neues Flammenschutzmittel insbesondere für den Polyamidmarkt, speziell für den Bereich Fasern entwickelt werden, da dieser auf Grund der hohen Empfindlichkeit von PA6 gegenüber Degradationsprozessen weitere Alternativen gegenüber den auf dem Markt bestehenden Angeboten verlangt. Die in den durchgeführten Arbeiten erschlossenen Ergebnisse sollen zukünftig jedoch mehr in dem Bereich Biokunststoffe (PLA, PHB, thermoplastische Polysaccharide) für Folien sowie Spritzgussanwendungen vermarktet bzw. weiterentwickelt werden.

6. Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse

Aus den Ergebnissen des Vorhabens sind aktuell keine Schutzrechtsanmeldungen hervorgegangen.

7. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen (Artikel in Zeitschriften, Seminare, Schulungen, Vorträge, Messen, Ausstellungen, Präsentationen)

Eine Publikation der Ergebnisse in der einschlägigen Fachliteratur ist in Vorbereitung.

Eine Zusammenfassung der Projektergebnisse erscheint im Jahresbericht des TITK e. V. für das Jahr 2013. Zudem wird eine Kurzpräsentation der Forschungsergebnisse auf der „website“ des TITK publiziert und steht somit allen Interessenten aus der Industrie zur Kenntnisnahme und Auswertung zur Verfügung.